

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP00/6750 日 本 国 特 許 庁
EKN
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

29.09.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月17日

REC'D 17 NOV 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第358849号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

東レ株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3090035

【書類名】 特許願

【整理番号】 51A26690-A

【提出日】 平成11年12月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 松岡 英夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 濱口 美都繁

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 小林 和彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に (a) ポリアミド樹脂 5～80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～20 容量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相 (連続相)、(a) ポリアミド樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項 2】 (a) ポリアミド樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55～80 容量% および 45～20 容量% であることを特徴とする請求項 1 記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項 3】 (a) ポリアミド樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60～75 容量% および 40～25 容量% であることを特徴とする請求項 1 記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項 4】 (a) ポリアミド樹脂 15～85 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリアミド樹脂からなる相もともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項 5】 (a) ポリアミド樹脂 55～95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリアミド樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成

形体。

【請求項 6】 請求項 1～5 いずれか記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体を加工してなる薬液またはガス搬送および／または貯蔵用容器およびその付属部品。

【請求項 7】 成形体を得る方法が射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる請求項 1～6 のいずれかに記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気体及び／または液体の耐透過性に優れた構造体に関するものである。特に、ポリアミド樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を特定の相構造を形成させることによって得られる特異的な耐透過性、低吸水性、吸湿時寸法安定性、成形加工性を有する、気体および／または液体バリア部品への適用に好適な強化樹脂成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐薬品性および成形性をバランスよく備えているため、電気・電子部品および自動車部品などに広く用いられている。また、近年、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止等の目的でガスバリア性（耐透過性）が要求される樹脂成形品が増加してきており、その中でもポリアミド樹脂は、優れたガスバリア性を有することから様々な成形品として用いられてきている。しかしながら、ポリアミド樹脂は、吸湿により強靱性は更に向上する反面、寸法変化および剛性などの低下や、更に、高湿度下の使用においては薬液および気体の耐透過性が低下し、その使用範囲を制約されることが多い状況にあり、その改善が望まれている。

【0003】

このようなポリアミド樹脂の物性を補完するために、耐水性、耐透過性に優れ

る反面、靱性や成形加工性などに問題を有するポリフェニレンスルフィド樹脂（以下 P P S 樹脂と略す）とを組み合わせた樹脂組成物および成形体が従来より提案されている。

【0 0 0 4】

しかしながら、これらの方法では確かにポリアミド樹脂単体に比較し、吸水時の寸法安定性および剛性は向上するものの、必ずしも満足するものではない。また、耐透過性および剛性が必要な部材に用いる場合には十分とはいえず、これらポリアミド樹脂の有する特性と P P S 樹脂の有する特性を兼ね備えている、高度に特性バランスに優れた成形材料がさらに求められている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリアミド樹脂の有する機械的強度および靱性と、P P S 樹脂の有する低吸水性および耐透過性との高度なバランスの実現を課題とし、更にポリアミド樹脂の本質的特徴である吸湿による寸法変化および剛性などの機械的性質の低下と薬液およびガスの耐透過性低下を可能な限り抑制した強化樹脂成形体、特に気体および／または液体バリア部品への適用に好適なポリアミドー P P S 系強化樹脂成形体を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、ポリアミド樹脂と P P S 樹脂を特定量配合し、さらに無機充填材を配合して得られる強化樹脂成形体において、その樹脂相分離構造が P P S 樹脂相が成形体中で連続した相を形成するよう分散構造を制御することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

【0 0 0 7】

すなわち本発明は、

(1) 実質的に (a) ポリアミド樹脂 5 ～ 8 0 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 9 5 ～ 2 0 容量% からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、無機充填材 (c) 5 ～ 2 0 0 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電

子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相 (連続相)、(a) ポリアミド樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(2) (a) ポリアミド樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55～80 容量%および 45～20 容量%であることを特徴とする前記 (1) 記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(3) (a) ポリアミド樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60～75 容量%および 40～25 容量%であることを特徴とする前記 (1) 記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(4) (a) ポリアミド樹脂 15～85 容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリアミド樹脂からなる相とともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(5) (a) ポリアミド樹脂 55～95 容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリアミド樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(6) 前記 (1)～(5) いずれか記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体を加工してなる薬液またはガス搬送および／または貯蔵用容器およびその付属部品、

(7) 成形体を得る方法が射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる前記 (1)～(6) のいずれかに記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0009】

本発明で用いられる (a) ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-ノ, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタン、2, 2-ビス (4-アミノシクロヘキシル) プロパン、ビス (アミノプロピル) ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0010】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する

耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン 6 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン 4 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 6 1 0）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン 6 1 2）、ポリウンデカンアミド（ナイロン 1 1）、ポリドデカンアミド（ナイロン 1 2）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン 6／6 T）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 6／6 T）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 6／6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 T／6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン 6 T／1 2）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 6／6 T／6 I）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロン XD 6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 T／M 5 T）およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0 0 1 1】

とりわけ好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6／6 6 コポリマー、またナイロン 6 T／6 6 コポリマー、ナイロン 6 T／6 I コポリマー、ナイロン 6 T／1 2、およびナイロン 6 T／6 コポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を耐衝撃性、成形加工性、相溶性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0 0 1 2】

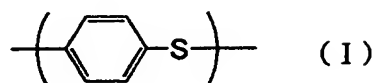
これらポリアミド樹脂の重合度には特に制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5～5.0の範囲、特に2.0～4.0の範囲のポリアミド樹脂が好ましい。

【0 0 1 3】

本発明で用いられる (b) P P S 樹脂は、下記構造式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【0014】

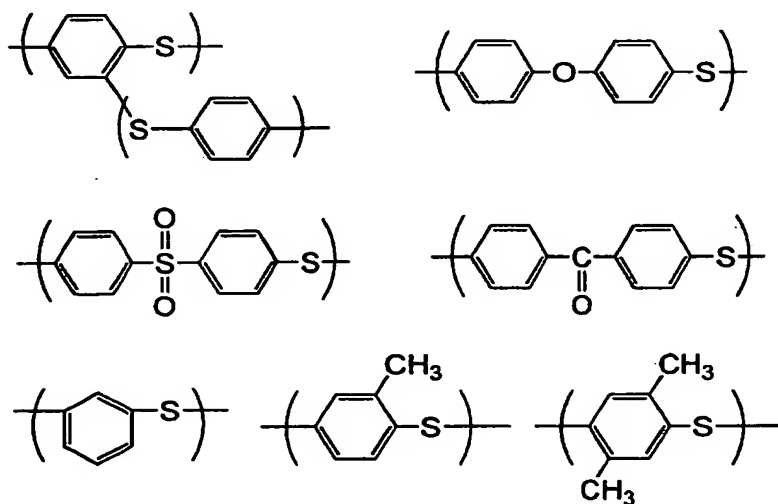
【化1】



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上含む重合体が、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。また P P S 樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【0015】

【化2】



かかる構造を一部有する P P S 重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造体においてバリヤ層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

【0016】

本発明で用いられる P P S 樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20000 poise (320℃、剪断速度1000 s

ec^{-1}) のものが使用され、100～5000 poise の範囲がより好ましい。

【0017】

かかる PPS 樹脂は通常公知の方法即ち特公昭 45-3368 号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭 52-12240 号公報や特開昭 61-7332 号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られた PPS 樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0018】

PPS 樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは 200～270℃であり、時間は通常 0.5～100 時間が選択され、好ましくは 2～50 時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0019】

PPS 樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度 150～280℃、好ましくは 200～270℃、加熱時間は 0.5～100 時間、好ましくは 2～50 時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼

付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0020】

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【0021】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【 0 0 2 3 】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明に用いる無機充填材(C)としては、特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することができる。具体的には例えば、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウ

ムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状、ウイスキー状充填剤、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。上記充填剤中、ガラス繊維および導電性が必要な場合には P A N 系の炭素繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、上記の充填剤は 2 種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

【 0 0 2 5 】

また、ガラス繊維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

【 0 0 2 6 】

上記の充填剤の添加量は、ポリアミド樹脂（a）およびポリフェニレンスルフィド樹脂（b）の合計量 1 0 0 重量部に対し、5 ～ 2 0 0 重量部であり、好ましくは 5 ～ 1 5 0 重量部、より好ましくは 1 0 ～ 1 0 0 重量部である。

【 0 0 2 7 】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体における（a）成分のポリアミド樹脂および（b）成分の P P S 樹脂の配合割合は、P P S 樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、ポリアミド樹脂成分が分散相を形成する相構造（例えば海島構造）とするためには、ポリアミド樹脂 5 ～ 8 0 容量％、P P S 樹脂 9 5 ～ 2 0 容量％である。ここで例えばポリアミド樹脂 5 5 ～ 8 0 容量％、P P S 樹脂 4 5 ～ 2 0 容量％の如く、P P S 樹脂成分が少量成分であってもポリアミド樹脂／P P S 樹脂の溶融粘度比を適切に制御することによって P P S 樹脂が連続相をとる相構造を形成することができる。この相構造の成形体は

、吸水時特性および耐透過性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更にこの相分離構造を維持しつつその両成分配合比がポリアミド樹脂 60～75 容量%、PPS 樹脂 40～25 容量%であることが更に好ましい。(a) 成分のポリアミド樹脂が 80 容量%を越えると、本発明の強化樹脂成形体の特徴である PPS 樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 5 容量%未満になると強化樹脂成形体の靱性低下を来すので好ましくない。

【0028】

また、PPS 樹脂成分とポリアミド樹脂成分が共に実質的な連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海海構造）をとるためには、ポリアミド樹脂 15～85 容量%、PPS 樹脂 85～15 容量%の組成範囲において、ポリアミド樹脂および PPS 樹脂の溶融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を具現化する上で、ポリアミド樹脂 30～70 容量%、PPS 樹脂 70～30 容量%の組成が好ましく、ポリアミド樹脂 35～65 容量%、PPS 樹脂 65～30 容量%が更に好ましい。(a) 成分のポリアミド樹脂が 85 容量%を越えると、PPS 樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 15 容量%未満となるとポリアミド樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となる。

【0029】

次に、ポリアミド樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、PPS 樹脂成分が帯状分散相（ラミナー構造）を形成するためには、ポリアミド樹脂 55～95 容量%、PPS 樹脂 45～5 容量%であり、好ましくはポリアミド樹脂 60～90 容量%、PPS 樹脂 40～10 容量%、更に好ましくはポリアミド樹脂 65～85 容量%、PPS 樹脂 35～15 容量%である。(a) 成分のポリアミド樹脂が 95 容量%を越えると、PPS 樹脂成分の帯状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 55 容量%未満になると PPS 樹脂成分が帯状分散相を形成することが困難となる。

【0030】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂組成物に導電性を付与するために導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーを使用することが可能であり、特に限定されるものではないが、導電性フィラーとして、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

【0031】

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

【0032】

金属繊維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

【0033】

かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0034】

金属酸化物の具体例としては SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）、 ZnO （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0035】

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウイスカー、酸

化亜鉛系ウイスキー、酸化チタン酸系ウイスキー、炭化珪素ウイスキーなどが例示できる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0036】

カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に用いられる。またカーボン粉末は、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、これら特性に特に制限は無いが、強度、電気伝導度のバランスの点から、平均粒径が500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましい。また表面積（BET法）は10m²/g以上、更には30m²/g以上が好まし。またDBP給油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5%以下、特に0.3%以下が好ましい。

【0037】

かかるカーボン粉末はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また熔融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0038】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂組成物を加工して得られた成形体は、しばしば表面の平滑性が求められる。かかる観点から、本発明で用いられる導電性フィラーは、本発明で用いられる無機充填材（C）同様、高いアスペクト比を有する繊維状フィラーよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ／直径比が200以下の繊維状のいずれかの形態であることが好ましい。

【0039】

本発明で用いられる導電性ポリマーの具体例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ（パラフェニレン）、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどが例示できる。

【0040】

上記導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーは、2種以上を併用して用いても良い。かかる導電性フィラー、導電性ポリマーの中で、特にカーボンブラックが強度、コスト的に特に好適に用いられる。

【0041】

本発明で用いられる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの含有量は、用いる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、（A）および（B）成分と（C）成分の合計100重量部に対し、1～250重量部、好ましくは3～100重量部の範囲が好ましく選択される。

【0042】

また導電性を付与した場合、十分な帯電防止性能を得る意味で、その体積固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合は一般に強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。目標とする導電レベルは用途によって異なるが、通常体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ を越え、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲である。

【0043】

また、本発明のポリアミド樹脂には、長期耐熱性を向上させるために銅化合物が好ましく用いられる。銅化合物の具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどの錯化合物などが挙

げられる。なかでも 1 価の銅化合物とりわけ 1 価のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第 1 銅、ヨウ化第 1 銅などを特に好適な銅化合物として例示できる。銅化合物の添加量は、通常ポリアミド樹脂 100 重量部に対して 0.01~2 重量部であることが好ましく、さらに 0.015~1 重量部の範囲であることが好ましい。添加量が多すぎると熔融成形時に金属銅の遊離が起こり、着色により製品の価値を減ずることになる。本発明では銅化合物と併用する形でハロゲン化アルカリを添加することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物の例としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

【0044】

本発明における組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4 級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、他の重合体を添加することができる。

【0045】

本発明で規定した条件を満たす樹脂成形体を得られる限り、特に制限はないが、この溶融混練において、好ましい分散状態を実現するためには、たとえば2軸押出機で溶融混練する場合にメインフィーダーからポリアミド樹脂とPPS樹脂を供給し、無機充填材を押出機の先端部分のサイドフィーダーから供給する方法や事前にポリアミド樹脂とPPS樹脂を溶融混練した後、無機充填材と溶融混練する方法などが挙げられる。

【0046】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体の成形方法に関しても制限はなく、公知の方法（射出成形、押出成形、吹込成形、プレス成形等）を利用することができるが、生産上好ましい方法としては、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形である。また、成形温度については、通常、PPS樹脂の融点より5～50℃高い温度範囲から選択され、一般的には、単層であるが、2色成形法により多層にしてもかまわない。

【0047】

本発明の強化樹脂成形体における各層の配置については特に制限はなく、全ての層を本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体で構成してもよいし、他の層にその他の熱可塑性樹脂あるいは気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体の充填材未添加品を用いて構成してもよい。本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体からなる層はその耐透過性効果を十分に発揮させる上で、2層の場合は最内層であることが好ましい。

【0048】

ここで用いられる本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体以外の層として用いられる熱可塑性樹脂としては、飽和ポリエステル、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリケトン共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリウレタン、ポリオレフィン、ABS、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが例示でき、必要に応じ、これらの一種以上の熱可塑性樹脂を配合して用いることも、それらに各種添加剤を添加して所

望の物性を付与して用いることもできる。また、得られた成形品同士あるいはその他の成形品と接着または溶着させてもよく、その方法は特に限定されず一般的な技術を用いることが可能である。

【0049】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体は例えば、フロン-11、フロン-12、フロン-21、フロン-22、フロン-113、フロン-114、フロン-115、フロン-134a、フロン-32、フロン-123、フロン-124、フロン-125、フロン-143a、フロン-141b、フロン-142b、フロン-225、フロン-C318、R-502、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、メチルクロロホルム、プロパン、イソブタン、n-ブタン、ジメチルエーテル、ひまし油ベースのブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーアリリングオイル、ウインドウオッシャ液、ガソリン、メタノール、エタノール、イソブタノール、ブタノール、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタン、プロパン、天然ガス、アルゴン、ヘリウム、キセノン、医薬剤等の気体および／または液体あるいは気化ガス等に対する透過性が吸水時でも低く優れていることから、燃料タンク、オイル用リザーバータンク、その他シャンプー、リンス、液体石鹸等の各種薬剤用ボトルおよび付属ポンプなどの薬液保存容器またはその付属部品、各種燃料チューブ接続部品、オイルチューブ接続部品、ブレーキホース接続部品、ウインドウオッシャー液用ノズル、冷却水、冷媒等用クーラーホース接続用部品、エアコン冷媒用チューブ接続用部品、消火器および消火設備用ホース、医療用冷却機材用チューブの接続用部品およびバルブ類、その他薬液およびガス搬送用チューブ用途、薬品保存用容器等の薬液および耐ガス透過性が必要とされる用途、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品など各種用途に有効である。

【0050】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

(1) アルコールガソリン透過性

直径 4 0 m m の押出機の先端にチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用し、外径：8 m m、内径：6 m m のチューブを成形した。さらに 2 0 c m 長にカットし、チューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとエタノールを 7 5 対 2 5 重量比に混合したアルコールガソリン混合物を 6 g 精秤し内部に仕込み、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを 6 0 ℃ の防爆型オープンにいれ、5 0 0 時間処理し、減量した重量を測定した。

(2) 吸湿時のアルコールガソリン透過性

上記 (1) と同様にアルコールガソリン混合物を充填した試験チューブを温度 4 0 ℃、相対湿度 6 5 % の恒温恒湿器中で 5 0 0 時間処理し、減量した重量を測定した。

(3) 酸素透過性

J I S K 7 1 2 6 A 法 (差圧法) に準じて G T R - 1 0 (ヤナコ分析工業製) を用いて測定を行った。

(4) 材料強度

以下の標準方法に従って測定した。

引張強度 : A S T M D 6 3 8

曲げ弾性率 : A S T M D 7 9 0

I z o d 衝撃強度 : A S T M D 2 5 6

(5) 吸水率

A S T M 1 号試験片 (厚さ 1 / 8 インチ) を用い、温度 6 0 ℃、相対湿度 9 5 % の恒温恒湿器中に、2 4 時間静置し、成形直後の絶対乾燥時 (絶乾時) と吸水後の重量から吸水時重量増加率として求めた。

【 0 0 5 1 】

吸水率 (%) = { (吸水後の重量 - 絶乾時の重量) / 絶乾時の重量 } × 1 0 0

(6) 吸水時寸法安定性

上記吸水率と同様に吸水処理した試験片において、成形直後の絶対乾燥時（絶対乾時）と吸水後の試験片長さ（長尺方向）から吸水時寸法増加率として求めた。

【0052】

吸水時寸法安定性（％）＝〔（吸水後の試験片長さ－絶対乾時の試験片長さ）／絶対乾時の試験片長さ〕×100

（7）吸水時弾性率

上記吸水率と同様に吸水処理した試験片の曲げ弾性率を測定した。

（8）相分離構造の観察

チューブ成形品の断面部分を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察を行った。

（9）溶融粘度比

プランジャー式キャピラリーレオメーターを用いて、溶融混練温度でのせん断速度10sec⁻¹の溶融粘度（poise）を測定し求めた。

【0053】

溶融粘度比＝ポリアミド樹脂の溶融粘度÷PPS樹脂の溶融粘度

実施例及び比較例で使用したポリアミド樹脂およびPPSは以下のとおり。

<ポリアミド樹脂>

（N6-1）：融点225℃、相対粘度2.80のナイロン6樹脂。

（N6-2）：融点225℃、相対粘度3.30のナイロン6樹脂。

（N66）：融点265℃、相対粘度3.20のナイロン66樹脂。

（N6/66）：融点217℃、相対粘度2.85のナイロン6/66共重合体。

<PPS樹脂>

（PPS-1）：融点280℃、重量平均分子量（Mw）30000のPPS樹脂。

（PPS-2）：融点280℃、重量平均分子量（Mw）49000のPPS樹脂。

実施例1～6、比較例1～2

表1に示すようにポリアミド樹脂、PPS樹脂を混合し、日本製鋼所製TEX

30型2軸押出機のメインフィダーから供給し、無機充填材をシリンダー途中のサイドフィダーを用いて供給する方法で混練温度300℃、スクリー回転数200rpmで熔融混練を行った。得られたペレットを乾燥後、射出成形（東芝機械IS100FA、金型温度80℃）により試験片を調製した。各サンプルの耐透過性、材料強度および吸水時特性などを測定した結果は表1に示すとおりであった。

【0054】

なお、ここで表中のGFはガラス繊維（繊維径10μm、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製）、MFはミルドファイバー（平均繊維長140μm、平均繊維径9μm、日本電気ガラス社製）をそれぞれ表す。

【0055】

【表 1】

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
配合組成	ポリアミド樹脂種類 配合量	N6-2 70	N6-2 80	N6-1 75	N66 70	N6/66 70	N6-2 35	N6-1 100	N6-1 70
	PPS樹脂種類 配合量	PPS-1 30	PPS-2 40	PPS-1 25	PPS-1 30	PPS-1 30	PPS-2 65	-	PPS-2 30
	無機充填材の種類 配合量	GF 40	GF 40	GF 40	GF//MM 35//5	GF//MF 30//10	GF 40	GF 40	GF 40
	ポリミド / PPS 溶解粘度比 (溶解温度: °C)	5.5 (300)	3.6 (300)	1.6 (300)	4.7 (300)	1.8 (300)	3.6 (300)	-	0.6 (300)
相分離構造									
耐透過性	アルコールガソリン透過性	g	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1	1.5	1.4
	吸湿時の アルコールガソリン透過性	g	0.5	0.7	0.7	0.6	0.3	1.7	1.6
	酸素透過性	注1	10	10	15	10	5	50	45
材料強度	引張強度	MPa	165	150	175	170	185	185	160
	曲げ弾性率	GPa	9.2	9.5	9.0	9.3	9.0	8.5	9.0
	Izod衝撃強度	J/m	100	90	110	100	105	110	85
吸水時特性	吸水率	%	0.7	0.6	0.9	0.6	0.7	3.0	1.5
	寸法安定性	%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.13	0.05
	曲げ弾性率	GPa	7.0	7.4	6.5	7.3	6.9	4.0	5.5

注1) 酸素透過性の単位cc・cm³/m²・24hr・atm, 25°C

(N6-1) : 融点225°C、相対粘度2.80のナイロン6樹脂。

(N6-2) : 融点225°C、相対粘度3.30のナイロン6樹脂。

(N66) : 融点265°C、相対粘度3.20のナイロン66樹脂。

(N6/66) : 融点217°C、相対粘度2.85のナイロン6/66共重合体。

(PPS-1) : 融点280°C、Mw=30000のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280°C、Mw=49000のPPS樹脂。

実施例 1～6 および比較例 1～2 より特定の相分離構造を規定した本発明の樹脂成形体は、耐透過性が良好であり、特に吸水時の耐透過性、寸法安定性と吸水時剛性のバランスに優れた特性が得られる実用価値の高いものである。

【0056】

【発明の効果】

本発明の強化樹脂成形体は、気体および／または液体バリア性が良好であり、特に高温下でも耐透過性および剛性が良好であることから各種用途に展開可能であり、例えば電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連部品、建材、包装材、家具、日用雑貨などに適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿度下での使用においても気体および／または液体の耐透過性を有し、しかも吸湿による寸法変化および剛性などの機械的性質の低下を抑制した優れた吸水時特性を有する気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 実質的に（a）ポリアミド樹脂 5～80 容量％及び（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～20 容量％からなる樹脂組成物 100 重量部に対し、無機充填材（c） 5～200 重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、（a）ポリアミド樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)